

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254958

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/06 35/16	Z A	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数42(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-323901	(71)出願人	390037903 コーニング インコーポレイテッド CORNING INCORPORATE D アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ ング (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)12月3日	(72)発明者	グレゴリー アルバート マーケル アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814 ビッグ フラッツ ウッドランド ドラ イヴ 108
(31)優先権主張番号	8 0 2 8 7 7	(74)代理人	弁理士 柳田 征史 (外1名)
(32)優先日	1991年12月6日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低熱膨脹で高気孔率のコージエライトボディおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低熱膨脹で高気孔率を有するコージエライトボディおよびその製造方法を提供する。

【構成】 タルク、小板粘土、積重粘土、およびそれらの混合物である粘土、酸化アルミニウム生成成分、および遊離シリカからなる、焼成によりコージエライトを形成するための組成物を形成する原材料を選択する。原材料に塑性形成性およびなま強度を与え、それらより塑性混合物を形成する有効な量のビヒクルおよび形成助剤とその原材料とをブレンドする。乾燥されて、コージエライトボディを形成するのに十分な温度で十分な時間焼成されるなまボディに形成する。そのなまボディを乾燥せしめて焼成し、約25℃から約800℃に亘る約 $4 \times 10^{-1} \text{℃}^{-1}$ 以上の熱膨脹係数および約42%より大きな総気孔率を有する、少なくとも約93重量%のコージエライトのボディを提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 約  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の B E T 表面積を有するタルク、

小板粘土、加工中に小板に離層できる積重粘土、およびそれらの混合物からなる群より選択された、0 から約 48 重量%の粘土、

約 3 から約 8 マイクロメートルの直径、および約 3 マイクロメートル以下の直径からなる群より選択された平均粒径を有する酸化アルミニウム生成成分、および遊離シリカからなる、焼成によりコージエライトを形成するための組成物を形成する原材料を選択し、

b) 最初に該原材料を、該原材料に可塑性形成性およびなま強度を与え、それらより可塑性混合物を形成するのに有効な量のビヒクルおよび形成助剤と、前記酸化アルミニウム生成成分の平均粒径が直径で約 3 マイクロメートル以下の場合には燃焼剤とブレンドし、

c) 該原材料をなまボディに形成し、

d) 該なまボディを乾燥せしめ、

e) 少なくとも約 93 重量%のコージエライトであり、約  $25^\circ\text{C}$  から約  $800^\circ\text{C}$  に亘っての約  $4 \times 10^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$  以下の熱膨脹係数、および約 42 容積%より大きな総気孔率を有するコージエライトボディを形成するために該なまボディを十分な温度で十分な時間加熱する工程を含むコージエライトボディの製造方法。

【請求項 2】 前記タルクの B E T 表面積が約  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記タルクが約 0.80 以上の形態指数を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 2 マイクロメートル未満のタルクの質量百分率を前記タルクの形態係数で割った商が約 30 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 前記商が約 20 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 前記タルクが約 0.3 重量%以下の C a O 水準を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 前記 C a O 水準が約 0.15 重量%以下であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 前記粘土の B E T 表面積が未か焼状態の前記粘土に基づいて約  $7 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】 前記 B E T 表面積が約  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 前記粘土が、カオリン粘土、か焼粘土、およびそれらの組合せからなる群より選択され、か焼粘土が前記粘土の少なくとも一部として用いられた場合に該か焼粘土中に存在するムライトの百分率が約 2 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】 前記粘土が前記原材料中に約 20 重量%未満で存在することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】 前記酸化アルミニウム生成成分が、酸

化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムオキシハイドレート、およびそれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】 前記水酸化アルミニウムが前記原材料の約 1 重量%以上を構成することを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】 前記水酸化アルミニウムが前記原材料の約 5 重量%以上を構成することを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 前記酸化アルミニウム生成成分が、アルミナ、およびアルミナと水酸化アルミニウムの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 16】 前記アルミナがアルファアルミナであることを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】 前記組成物が、酸化物基準の重量パーセントで、約 12 から約 16%の酸化マグネシウム、約 33 から約 38%の酸化アルミニウム、および約 49 から約 54%のシリカから実質的になることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】 前記組成物が、酸化物基準の重量パーセントで、約 12.5 から約 15.5%の酸化マグネシウム、約 33.5 から約 37.5%の酸化アルミニウム、および約 49.5 から約 53.5%のシリカから実質的になることを特徴とする請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 前記燃焼剤が単体の炭素であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】 前記燃焼剤が黒鉛であることを特徴とする請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】 前記黒鉛が約  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の B E T 表面積を有することを特徴とする請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 前記酸化アルミニウム生成成分の平均粒径が直径約 3 から約 8 マイクロメートルである場合に、前記原材料が前記形成工程の前に燃焼剤とブレンドされることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 23】 前記燃焼剤が単体の炭素であることを特徴とする請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】 前記燃焼剤が黒鉛であることを特徴とする請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】 前記黒鉛の B E T 表面積が約  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】 前記形成が前記原材料を押出すことにより行なわれることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 27】 前記焼成が前記なまボディを約  $1100^\circ\text{C}$  から約  $1150^\circ\text{C}$  の第 1 の温度に、次いで該第 1 の温度より毎時約  $5^\circ\text{C}$  から毎時約  $100^\circ\text{C}$  の焼成速度で約  $1300^\circ\text{C}$  から約  $1350^\circ\text{C}$  の第 2 の温度に、その後少なくとも約  $1390^\circ\text{C}$  の第 3 の温度に加熱し、該第 3 の温度を約 6 時間から約 16 時間保持することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 8】 前記焼成速度が毎時約 20℃ から毎時約 60℃ であることを特徴とする請求項 2 7 記載の方法。

【請求項 2 9】 前記第 3 の温度が約 1400℃ から約 1410℃ であることを特徴とする請求項 2 7 記載の方法。

【請求項 3 0】 前記熱膨脹係数が約 25℃ から約 800℃ に亘って約  $2 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 1】 前記コージエライトボディの総気孔率が約 42% から約 60% であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 2】 前記ボディが約 5 から約 40 マイクロメートルの中心細孔直径を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 3】 前記ボディの総気孔率が約 30% から約 100 % である場合、前記細孔直径が約 10 マイクロメートルより大きいことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 4】 前記ボディがハニカム構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 5】 前記ボディが少なくとも約 97 重量% のコージエライト含有量を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 6】 少なくとも約 93 重量% のコージエライトよりなるボディであって、該コージエライトボディが、約 25℃ から約 800℃ に亘る約  $4 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以下の熱膨脹係数、および約 42 容積% より大きい総気孔率を有し、該ボディが前記請求項 1 記載の方法により製造されることを特徴とするボディ。

【請求項 3 7】 前記熱膨脹係数が約 25℃ から約 800℃ に亘って約  $2 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以下であることを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【請求項 3 8】 前記総気孔率が約 42% から約 60% であることを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【請求項 3 9】 約 5 から約 40 マイクロメートルの中心細孔直径を有することを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【請求項 4 0】 前記総気孔率が約 30% から約 100 % である場合、前記細孔直径が約 10 マイクロメートルより大きいことを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【請求項 4 1】 ハニカム構造を有することを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【請求項 4 2】 前記ボディが少なくとも約 97 重量% のコージエライト含有量を有することを特徴とする請求項 3 6 記載のボディ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低熱膨脹で高多孔度のコージエライトボディに関するものである。本発明は、シリカ、アルミナ生成成分、および必要に応じて粘土と組み合わせた粗タルクの原材料組成物を使用して前記ボディを製造する方法に関するものである。より詳しくは、

該ボディは押出しにより形成される。さらにより詳しくは、該ボディはハニカム構造を有するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハニカム構造を有するコージエライトボディは、限定されるわけではないが特にディーゼルエンジンの微粒子フィルターとして、および自動車の排気ガスの転化における触媒の基体や触媒の支持体としての使用に適している。

【0003】 ハニカム、特に押出ハニカムは、ディーゼルエンジンの微粒子フィルター、自動車の触媒転化に際する触媒的な活性成分の基体等のような多くの用途に用いられている。コージエライトを使用することは、その良好な熱衝撃抵抗性のためにこれらの用途に好ましい。この熱衝撃抵抗性は熱膨脹係数 (CTE) に対して逆比例している。すなわち、低熱膨脹のハニカムは良好な熱衝撃抵抗性を有し、その用途で出くわす広域の温度変動を切り抜けることができる。

【0004】 これらの特定の用途において、低熱膨脹に加えて、高気孔率が望ましい。前記ボディがディーゼルエンジンの微粒子フィルターとして用いられる場合、相互連絡した気孔率の高容積留分がそのフィルターの分離能力を高める。前記ボディが触媒コンバーター中の触媒基体として用いられる場合、触媒を支持する大表面積ウォッシュコート (washcoat) のより良好に密着する区域が高気孔率により与えられる。

【0005】 以下の特許はそれぞれ、比較的低い CTE および様々な範囲と種類の気孔率を有するセラミックハニカムに関するものである。

【0006】 米国特許第 4,869,944 号は、低膨脹 (40 から 800℃ に亘り  $3 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以下) で 30% 以上で 42% 未満の範囲に制限された気孔率を有する、触媒担体として用いられるコージエライトハニカム構造ボディに関するものである。

【0007】 欧州特許公報第 0 354 721 号は、ディーゼルエンジンの微粒子フィルターとして用いられる多孔性セラミックハニカムフィルターに関するものである。コージエライトが主成分として記載されている。その気孔率は 42% より大きい。熱膨脹は 40 から 800℃ に亘り  $7 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以上であると報告されている。

【0008】 米国特許第 3,885,977 号は、その主結晶相がコージエライトであり、そのミクロ構造が、低熱膨脹の異方性コージエライト結晶の不規則な配向よりも単一のウェブの平面に対して実質的に平行に整列した方向により多大に特徴付けられる押出ハニカムモノリシック焼成セラミックに関するものである。化学量論のコージエライトの組成に近い組成を有するハニカムの軸方向膨脹係数は 25° から 1000℃ の範囲において  $5.5 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$  以下である。気孔率の値は開示されていない。

【0009】 本発明の目的は、従来の特許に記載されたものより低い熱膨脹を有すると同時に高気孔率を有する

コージェライトボディおよびその製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【発明の構成】本発明の第1の特徴によると、約25℃から約800℃に亘る約 $4 \times 10^{-1} \text{℃}^{-1}$ 以上の熱膨脹係数および約42%より大きな総気孔率を有する、少なくとも約93重量%のコージェライトのボディを提供する。

【0011】本発明の第2の特徴によると、約5m<sup>2</sup>/g以下のBET表面積を有するタルク、小板粘土、加工中に小板に離層できる積重粘土、およびそれらの混合物である0から約48重量%の粘土、約3から約8マイクロメートルの直径、または約3マイクロメートル以下の直径のいずれかの平均粒径を有する酸化アルミニウム生成成分、および遊離シリカ(free silica)からなる、焼成によりコージェライトを形成するための組成物を形成する原材料を選択し、最初にその原材料を、該原材料に塑性形成性およびなま強度を与え、それらより塑性混合物を形成する有効な量のビヒクルおよび形成助剤とブレンドすることを含む上述したボディを製造する方法を提供する。前記酸化アルミニウム生成成分の粒径が直径で約3マイクロメートル以下の場合には、さらにその原材料を燃焼剤(burnout agent)とブレンドする。原材料を、乾燥され、コージェライトボディを形成するのに十分な温度で十分な時間焼成されるなまボディに形成する。

【0012】本発明は低熱膨脹で高気孔率のコージェライトボディおよびそのボディの製造方法に関するものである。低熱膨脹により、使用に際して出くわす繰り返しの非常に高温-低温の変動を経るボディの寿命が長くなる。そのボディは、限定するわけではないが、特にディーゼルエンジンの微粒子フィルターとしての使用に適している。この用途において、高気孔率が分離能力を増大させる。さらに、非常に低いCTEを保持しつつ、細孔サイズの様々な組合せがその高気孔率のボディに達成される。それゆえ、そのボディは様々な用途、例えば種々の濾過用途に適するように製造できる。別の考えられる用途に関して、比較的高い気孔率により、そのボディが触媒コンバーターとして用いられる場合に触媒成分を多量に装填するための、または他の末端使用用途のより良好な被覆性のための、より大きな表面積が得られる。

【0013】(原材料および組成物の記載)焼成によりコージェライトを形成するMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびSiO<sub>2</sub>の組成物を形成する原材料を選択する。その組成物は好ましくは、酸化物基準の重量%で、約12から約16%の酸化マグネシウム、約33から約38%の酸化アルミニウム、および約49から約54%のシリカから実質的になる。最も好ましい組成物は、酸化物基準の重量パーセントで、約12.5から約15.5%の酸化マグネシウム、約33.5から約37.5%の酸化アルミニウム、および約49.5から約53.5%のシリカから実質的になる。

【0014】比較的那組成物は純粋であるが、ある程度不純物の斟酌がなされる。コージェライトボディ内の不純物は、これらがCTEを増大させるといった特性に影響を及ぼすことができるので関心事である。典型的にコージェライトボディは、CaO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、等のような不純物により影響を受ける。CaO、K<sub>2</sub>O、およびNa<sub>2</sub>O含有量の合計が、総原材料を基準として約0.15重量%以下であることが望ましい。

【0015】(タルクの種類)本発明の重大な特徴の1つはタルクの形状である。タルクの全てまたは一部は焼される。

【0016】タルクは粗タルクの形状で提供される。粗タルクという用語は、約5m<sup>2</sup>/g以下好ましくは約3m<sup>2</sup>/g以下のBET表面積を有さなければならないことを意味する。タルクはプレイティー(platy)であることが望ましい。プレイティータルクにより小片粒子形態を、すなわち、粒子が2つの長い寸法と1つの短い寸法を有することまたは小片の長さや幅がその厚さよりも非常に大きいことを意味する。タルクが約0.80以上の形態指数(morphology index)を有することが好ましい。形態指数はタルクの薄片状の度合いの尺度である。形態係数を測定する典型的な方法の1つは、プレイティータルクの配向が試料ホルダーの平面内で最大となるようにそのホルダーにタルク試料を配することである。次いでこの配向タルクのX線回折パターンを決定する。形態指数は、以下の式を用いてタルクのプレイティー特性をそのXRDピークの強度に半定量的に関連付ける。

$$【0017】M = I_x (I_x + 2 I_y)^{-1}$$

ここで、I<sub>x</sub>は(004)ピークの強度であり、I<sub>y</sub>は(020)反射の強度である[(111-)と(110)に重なる]。2マイクロメートル未満のタルクの質量百分率を前記タルクの形態指数で割った商が約30以下、好ましくは約20以下であることが望ましい。カルシウムは通常、タルク中に不純物として存在する。本発明によると、CaOは、タルク中の好ましくは約0.3重量%以下、最も好ましくは約0.15重量%以下である。

【0018】(粘土の種類)本発明によると、粘土は原材料組成物の一部として存在する。粘土が存在する場合、原材料組成物の約48重量%以下、好ましくは約20重量%以下を構成する。粘土が原材料として用いられる場合、そのボディ中に低いCTEと高い気孔率の組合せを得るために特定の特性を有さなければならない。その粘土は、タルクの項で記載したような小片寸法を有する小片粘土、または工程中にあるいはその混合中に小片に離層できる積重粘土の形状で提供される。鉱物のカオリナイトは、パンの塊をスライスしたように他の頂上に1つの小片が積重された複数の小片の「積重」として存在する。小片の積重は、実質的に直径よりも大きな積重方向に長く集合した棒を形成する。これらのカオリン積重は次いで機械的な工程によりばらばらに粉碎(離層)され

て個々の小片に分離される。ここで、各小片はその厚さより明らかに大きな、例えば10倍大きな直径（または長さや幅）を有する。粘土のBET表面積は、未か焼状態の粘土を基準して好ましくは約 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。このことは、粘土が本発明の原材料組成物中に使用される前にか焼される場合、か焼前のBET表面積が好ましくは約 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上なければならないことを意味する。粘土の好ましい種類はカオリン、か焼粘土、およびこれらの組合せである。か焼粘土が粘土成分の一部または全てに用いられる場合、か焼粘土成分中のムライトの重量パーセントは、か焼粘土の総質量の約2%以上である。高温での延長か焼による粘土の完全な再結晶の後に潜在的に形成できるムライトの重量パーセントはか焼粘土の質量の約65%である。

【0019】（酸化アルミニウム生成成分の種類）酸化アルミニウム生成成分は、それ自体酸化アルミニウム、または焼成されたときに酸化アルミニウムを形成するいかなる材料であってもよい。酸化アルミニウム生成成分は、低いCTEがボディに得られるように細かい粒子サイズでなければならない。酸化アルミニウム生成成分の平均粒子サイズは直径で約8マイクロメートル以下である。その酸化アルミニウム生成成分は、直径で約3から約8マイクロメートル、または直径で約3マイクロメートル以下のいずれかの平均粒子サイズを有する。酸化アルミニウム生成成分の平均粒子サイズが直径で約3マイクロメートル以下である場合には、約42容積%より大きな総気孔率を保持するために燃焼剤の添加が必要である。本発明の実施に特に適した酸化アルミニウム生成成分の好ましいものは、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムオキシハイドレート、およびこれらの組合せである。好ましくは原材料の約1重量%以上、最も好ましくは約5重量%以上の水準で水酸化アルミニウムを有する。いくつかの好ましい酸化アルミニウム生成成分は、アルミナ、およびアルミナと水酸化アルミニウムの組合せである。これらの組合せおよび他の組合せにおいて、アルミナは好ましくはアルファアルミナである。

【0020】（遊離シリカの種類）シリカは、例えば結晶性、無定形等の入手できるいかなる形状でも提供できる。

【0021】本発明の原材料は続いての焼成工程においてコージエライトに形成される。

【0022】燃焼剤を、前述したように所望の水準まで気孔率のさらなる制御を可能にするために加えてもよい。燃焼剤は焼成工程中になまボディを燃焼させるいかなる微粒子物質（結合剤ではない）でもよい。酸化アルミニウム生成成分が非常に細かい粒子サイズ、すなわち直径で平均約3マイクロメートル以下の場合、燃焼剤はそのボディ中に約42%より大きな総気孔率を達成するた

めに必要である。酸化アルミニウム生成成分の平均粒子サイズが直径で約3から約8マイクロメートルである場合には、さらに多孔度を増大せしめるために燃焼剤を使用できる。本発明は以下のものに限定されるものではないが、使用される燃焼剤は、室温で固体である単体の炭素、それらの組合せ、例えば、黒鉛、セルロース、小麦粉等の有機物である。単体の炭素が好ましい。製造工程において、不利な影響が最小限であるので、黒鉛が特に好ましい。押出工程において、例えば、黒鉛を用いた場合には、押出可能な混合物のレオロジーが良好である。黒鉛は調和した粒子サイズを有する。それゆえ、気孔率に関して調和した結果が得られる。黒鉛を用いた場合、形成したボディはひび割れがなく乾燥する。コージエライトの高度の配向および微小のひび割れを保持するために、黒鉛のBET表面積は好ましくは約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0023】次いで上記組成物を、その組成物がボディに形成されるときに原材料に可塑性形成性およびなま強度を与えるビヒクルおよび形成助剤とブレンドする。形成が押出しにより行なわれるときに、使用される最も典型的な押出助剤は、結合剤として機能するメチルセルロース、およびステアリン酸ナトリウムのような潤滑剤であるが、本発明はこれらに限定されない。

【0024】形成助剤の相対的な量は、使用される原材料の性質および量のような要因により変化する。しかしながら、典型的にメチルセルロースが用いられる場合、メチルセルロースは原材料への添加として約1%から約6%の水準で存在する。典型的に、ステアリン酸ナトリウムが潤滑剤として用いられる場合、ステアリン酸ナトリウムは原材料への添加として約1重量%までの水準で存在する。特に好ましいビヒクル/形成助剤の組合せのいくつかを続いての実施例に記載する。

【0025】押出工程としての好ましい実施態様によると、原材料組成物と押出助剤とともに乾燥形態で混合し、次いでビヒクルとしての水と混合する。水の量は、材料のバッチそれぞれにより変化する、それゆえ押出能力を判断する特定のバッチの予備試験により決定される。

【0026】生成した可塑性混合物の原材料を次いでなまボディに形成する。焼結されていない製品をなまボディと称する。押出技術は従来の技術においてよく知られている。好ましい技術の例のいくつかを、続く好ましい種のボディを製造する例として示す。

【0027】本発明はボディの形状およびサイズには限定されない。ボディは用途によりどのような形状およびサイズを有するものであってもよい。1つの好ましい構造はハニカム構造である。ハニカム構造のいくつかの例は、約94セル/ $\text{cm}^2$ （約600セル/ $\text{in}^2$ ）、約62セル/ $\text{cm}^2$ （約400セル/ $\text{in}^2$ ）、または約47セル/ $\text{cm}^2$ （約300セル/ $\text{in}^2$ ）を有するもの、約31セル/ $\text{cm}^2$ （約200セル/ $\text{in}^2$ ）、または約15セル/ $\text{cm}^2$ （約100セル/

in<sup>2</sup> ) を有するものである。約15から約30セル/cm<sup>2</sup> (約100 から約200 セル/in<sup>2</sup> ) および約0.30から約0.64mm (約12から約25ミル) 壁厚を有するハニカムが特にディーゼルエンジン微粒子フィルター用途に適している。

【0028】一度なまボディを形成し、存在するいかなる水または液相を除去するのに十分な温度で乾燥させる。

【0029】次いでコージエライトボディを形成するのに十分な温度で十分な時間、そのなまボディを焼成する。焼成条件は、具体的な組成物、装填のサイズ、および装置の性質のような工程条件により変化する。しかしながら、いくつかの好ましい焼成条件を以下に示す：なまボディを約1100℃から約1150℃の第1の温度に、次いで該第1の温度より毎時約5℃から毎時約100℃、好ましくは毎時約20℃から毎時約100℃の焼成速度で約1300℃から約1350℃の第2の温度に、その後少なくとも約1390℃、最も典型的には約1390℃から約1430℃、好ましくは約1400℃から約1410℃の第3の温度に加熱し、その第3の温度を約6時間から約16時間保持する。

【0030】本発明のボディは少なくとも約93重量%はコージエライトである。例えば、ムライト、スピネル等のような他の相も存在する。しかしながら、これらの相は、ボディのCTEを、約25℃から約800℃に亘って約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ より上昇させない程度まで存在する(全てのCTE値は25℃から800℃に亘るものである)。好ましくは、ボディは少なくとも約97重量%がコージエライトである。

【0031】本発明のコージエライトボディは、低CTE、すなわち25℃から800℃に亘り約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満、最も有利には25℃から800℃に亘り約 $2 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以下により特徴付けられる。本発明のボディは、さらに相対的な高気孔率、すなわち約42容積%より大きな総気孔率により特徴付けられる。気孔率の上限は実用的な理由により決定される。しかしながら、総気孔率は最も典型的に約42容積%から約60容積%である。

【0032】本発明のボディは、最も有利には、特にディーゼルエンジン微粒子フィルター用途にとって約5から約40マイクロメートルの中心細孔直径を有する。

【0033】最も有利には、約30%から約100%の総気孔率において、細孔直径はディーゼルエンジン微粒子フィルター用途にとって約10マイクロメートルより大きい。

【0034】例えばハニカム構造として形成された場合、ボディはさらにI比により特徴付けられる。このI比は下記の式により示される：

$$I \text{ 比} = I_{(110)} / (I_{(110)} + I_{(002)})$$

ここで $I_{(110)}$  および $I_{(002)}$  は、六方晶コージエライト結晶構造に基づいてそれぞれ(110) および(002) 平面からの反射のピークの高さである。軸および横のI比

は、X線ビームにおいてハニカムの異なる配向を意味する。X線ビームはプレーナ表面にある角度で入射する。その試料のプレーナ表面がハニカムの形成壁表面を構成する平らな表面である場合に、横I比の測定が行なわれる。X線が入射するプレーナ表面がハニカムウェブの横断面端を構成している場合、それより離れたセルチャネルの長さに対して垂直な(それゆえ、また横I比のプレーナ表面に対して垂直な)平面において、軸I比の測定が行なわれる。完全にランダムに配向したコージエライトにおいて、I比は約0.65である。ボディの押出方向に関して横方向で測定されたI比が0.69を超える場合、または押出方向に関して軸I比が0.61未満である場合、コージエライトクリスタライトはウェブの平面に関して実質的に配向するようになる。本発明のボディは典型的に、約0.69より大きな横I比、および約0.61未満の軸I比を有する。

【0035】軸方向(セルチャネルに対して平行)にあるコージエライトセラポディの熱膨脹係数、 $\alpha_{||}$ は、ミクロ構造のコージエライト結晶の非ランダム結晶配向、焼成後のボディに存在する微小のひび割れの度合い、および高膨脹で異質の相の存在により影響を受ける。

【0036】具体的に、コージエライトの熱膨脹係数がz軸の方向に沿って最も低い(実際に約1100℃より下で負)ので、セル壁(ウェブ)の平面に近くにあるように配向された結晶z軸を有するコージエライト結晶の高容積片は、 $\alpha_{||}$ を減少させる。セラミックボディにおけるコージエライトの正味の好ましい配向の度合いは、従来「横I比」、略して「It」の値により表現される。ウェブの平面内の $\alpha_{||}$ に低膨脹z軸がより大きく寄与するために、Itの増大は $\alpha_{||}$ を減少させる。

【0037】微小のひび割れはまた、コージエライトセラミックの $\alpha_{||}$ を著しく減少させるように示されている。微小のひび割れは、冷却中に3つの結晶軸に沿ったコージエライトの熱膨脹(収縮)係数の高い異方性により、ミクロ構造に亘って発生する応力の結果として生じる。コージエライト結晶が放射状に配された結晶のファン状に「領域」に存在することが観察されている。所定の区域内のコージエライト結晶は、全体の領域がこれを含むコージエライト結晶と同じ熱膨脹(収縮)異方性の高い度合いを示すように互いに半平行である。

【0038】ある領域のコージエライトのz軸は典型的に、隣接する領域の結晶のz軸とは異なる方向に配向するので、高い熱応力が冷却中にウェブに亘って発生し、微小のひび割れを生成する。再加熱により、その領域の熱膨脹は、バルクセラミックの熱膨脹が微小のひび割れが生じていないボディの場合よりも低くなるようにこれらのひび割れの再閉鎖により部分的に調整される。さらに、微小のひび割れが $\alpha_{||}$ を低くする度合いが、セラミックミクロ構造を含む領域の平均サイズに比例すること

10

20

30

40

50

が示されている。

【0039】

【実施例】本発明をさらに詳細に説明するために、以下に制限しない実施例を示す。全ての部、部分および百分率は別記しない限り重量に基づくものである。

【0040】(一般的な方法)表1および2に示したタルク、か焼タルク、カオリン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、石英、溶融シリカ、黒鉛、およびセルロースファイバーの組合せを約2から約4部のメチルセルロースおよび約0.5から約0.75部のステアリン酸ナトリウムとともにブレンドする。原材料の粒子プロファイルを表3および4に示し、その化学種を表5に示す。

【0041】続いて、約23から26部の脱イオン水をムラー(muller)中の各粉末混合物に徐々に加える。練り混ぜた後に、結合成分を真空押出機に移送し、ダイを通じて約0.425ミリメートルの厚さの壁と1平方センチメートル当たり約15.5の正方形のセル(チャネル)を有する直径2.54cmのハニカムボディに押し出す。このように形成されたボディを約30センチメートルの長さの試料に切断し、乾燥するまで加熱する。

【0042】乾燥の後に、押し出したハニカムをより短い長さに切断し、60時間の期間に亘り約1400℃の温度に加熱して約7時間保持する。焼成したハニカムを物理特性の測定および第2の相の特徴付けのためにより小さな試験片に切断する。熱膨張係数をハニカムの開口チャネルの長さに平行な方向、ここでは軸方向と称する方向に沿って測定する。表1および2に記載した熱膨張係数は、25から800℃に亘る範囲の平均値である。横I比、I tは前述したようにセル壁の焼成表面のX線回折により決定する。容積パーセントの気孔率および中心細孔サイズは水銀侵入気孔率測定(mercury intrusion porosimetry)により決定する。焼成ハニカム中のムライトおよびスピネルの重量パーセントの定量測定は粉末X線回折により行なう。コージエライトの重量パーセントは100パーセントからの差により計算する。

【0043】(実施例)表1の組成物AからNは、熱膨張係数が約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以下で気孔率が42容積%より大きい、本発明によるコージエライトセラミックを示す。組成物CおよびDにおける $0.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ および $1.2 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の非常に低い熱膨張係数はさらに、タルク4の非常に低いカルシウム含有量の利点を示す(表5)。

【0044】組成物Eは、組成物Aに10重量%の黒鉛の添加により達成されたパーセント気孔率の増大を示す。

【0045】組成物Fは、か焼タルクが熱膨張係数および気孔率に不利に影響することなく原材料中に存在することを示す。

【0046】組成物GからMは、微細なアルミナ粉末が原材料として用いられ、このようなバッチにおいて、燃焼剤の添加は焼成ボディ中で少なくとも約42容積%の気孔率を生成するのに必要であることを示す。

【0047】組成物GからLはさらに、非常に粗い結晶性シリカが熱膨張係数に不利に影響することなく原材料として使用できることを示す。また、組成物KおよびLは、チョップドセルロースファイバーを燃焼剤として用い、約42容積パーセントより大きな気孔率を保持できることを示す。

【0048】最後に、組成物Nは、原材料として微細な粘土(カオリン1)の代わりにより粗い粘土(カオリン2)を用いても約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以下の熱膨張係数が得られることを示す。しかしながら、より粗い粘土により作られたボディの熱膨張係数は、より微細な粘土により作られたボディのものほど低くはないのが明確である。それゆえ、約 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きな表面積を有する粘土が好ましい。

【0049】表1の本発明の全ての実施例において、コージエライトの横I比は約0.87から約0.91の範囲に亘り、ハニカムセラミックのセル壁の平面内で好ましく配向された結晶z軸との好ましいコージエライトの比較的高い配向度を示す。この高い配向度は、これらの実施例

【0050】(比較例)約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ より大きな熱膨張係数を有するコージエライトハニカムセラミックの比較例を表2に示す。これらの試料の全ては、前述した一般の方法に従って調製する。

【0051】比較例OからSは、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きな固有表面積を有するタルク原材料(タルク1、表3)の使用が約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ より大きな熱膨張係数の増大になることを示す。さらに、そのより低い形態係数(表3)により示されているタルク1のより低い小片は、表2の組成物OからSについてのより低い0.81から0.87の横I比により示したように、焼成ボディのコージエライトの好ましくより低い配向度を生じる。

【0052】表2の比較組成物Tは、無水末端部の酸化物の重量百分率に関して組成物が、焼成後に第2相の過剰な量で存在するように本発明の範囲から外れた範囲にある場合、粗いタルクと微細な粘土の使用では約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満の熱膨張係数を確保するのに不十分であることを示す。

【0053】最後に、本発明の組成物Iと同様な原材料より作られたが、約1385℃で約7時間だけ焼成した比較例Uは、スピネルのような未反応中間反応性生物の量が約 $4 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満の熱膨張係数を保持するのに要求される制限を超えないことを確認するために十分に高い温度でそのボディを焼成する必要があることを示す。

【0054】(ディーゼルエンジン微粒子フィルター試験)表1から選択した試料を、一方の端の互い違いのセルおよび他方の端の反対の互い違いのセルに栓をする。使用する栓の化合物は、有機結合剤中で微粉碎され、焼成されたコージエライトからなるペーストである。セルは2.54cmの深さまで栓をされる。次いでその試料を約13

90℃に再焼成して栓の「セメント」を硬化させる。

【0055】次いで試料を、ディーゼルエンジン煤煙（エアゾール）発生装置により約0.6m<sup>3</sup>/分の流動速度で試験する。約0.3 から約0.4 マイクロメートルの煤煙平均粒子サイズでの効率および圧力降下を測定し、それぞれ図1および2に約10マイクロメートルより大きな容積パーセントの気孔率に対してプロットした。これらのデータは、本発明の実施例が水約1000mm未満の容認できる圧力降下で約75%から約95%の非常に満足できる濾

過効率を達成することを示し、これらの材料がディーゼルエンジン微粒子濾過用途に適することを示す。

【0056】本発明は、説明のための具体的な実施例について詳細に記載されているが、これらに限定されるものではなく、発明の詳細な説明と添付した請求の範囲より逸脱することなく他の方法により使用できるものである。

【0057】

【表1】

表 1  
低熱膨張係数を有する本発明による実施例の組成および物理特性

パッチ成分 重量部	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
タルク1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
タルク2	39.9	-	-	-	39.9	30.3	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	39.9	39.9
タルク3	-	39.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
タルク4	-	-	39.9	40.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
か焼タルク2	-	-	-	-	-	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-
カオリン1	16.6	16.6	16.6	16.0	16.6	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.6	-
カオリン2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.6
アルミナ1	15.0	15.0	15.0	14.8	15.0	14.8	-	-	-	-	-	-	-	15.0
アルミナ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.8	14.8	14.8	15.0	-
アルミナ3	-	-	-	-	-	-	14.8	14.8	14.8	-	-	-	-	-
水酸化アルミニウム1	15.8	15.8	15.8	16.0	15.8	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	15.8	15.8
シリカ1	12.7	12.7	12.7	12.5	12.7	12.5	-	6.3	-	6.3	6.3	6.3	12.7	12.7
シリカ2	-	-	-	-	-	-	12.5	6.3	12.5	6.3	6.3	6.3	-	-
燃焼剤1	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-
燃焼剤2	-	-	-	-	10.0	-	-	15.0	10.0	-	10.0	10.0	15.0	15.0
燃焼剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	10.0	-	-
重量% MgO	13.7	13.7	13.7	14.1	13.7	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	13.7	13.7
重量% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.7	35.7	35.7	35.6	35.7	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.7	35.7
重量% SiO <sub>2</sub>	50.6	50.6	50.6	50.3	50.6	50.3	50.3	50.3	50.3	50.3	50.3	50.3	50.6	50.6
熱膨張係数*	2.7	3.4	0.9	1.2	3.4	2.5	1.9	3.9	3.8	1.4	2.8	1.5	2.4	4.0
横1比	0.90	0.68	0.90	0.90	0.88	0.89	0.87	0.87	n.d.	0.89	0.90	0.88	0.90	0.91
容積気孔率	43.0	45.0	45.0	44.0	48.0	44.0	46.0	48.0	47.0	47.0	46.0	50.0	48.0	45.0
中心細孔サイズ(μm)	9.1	15.4	13.3	12.0	11.0	8.8	19.0	26.0	24.6	14.0	13.1	12.4	9.0	10.0
%気孔率>10μm	32.3	72.2	62.9	60.9	55.8	40.6	87.3	91.0	75.8	55.8	64.5	65.0	44.6	45.6
重量% コーゾライト	98.7	96.9	97.5	98.6	96.3	98.0	98.5	99.0	98.0	97.8	98.0	98.7	98.2	96.7
重量% スピネル	2.6	2.0	1.6	1.4	2.8	2.0	1.5	1.0	2.0	1.7	2.0	1.3	1.8	2.4
重量% ムライト	0.7	1.1	0.9	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.9

- 不含有

\* 10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup> (25°Cから800°C)

【0058】

【表2】



表 2

## 比較例の組成および物理特性

バッチ成分 重量部	O	P	Q	R	S	T	U*
タルク 1	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	—	—
タルク 2	—	—	—	—	—	39.9	40.7
カオリン 1	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.0
カオリン 2	—	—	—	—	—	—	—
アルミナ 1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	—
アルミナ 2	—	—	—	—	—	15.8	—
アルミナ 3	—	—	—	—	—	—	14.8
水酸化アルミニウム 1	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	—	16.0
シリカ 1	12.7	12.7	—	—	—	12.7	—
シリカ 2	—	—	—	12.7	—	—	12.5
シリカ 3	—	—	12.7	—	—	—	—
シリカ 4	—	—	—	—	12.7	—	—
燃焼剤 1	15.0	—	15.0	15.0	15.0	—	—
燃焼剤 2	—	15.0	—	—	—	15.0	10.0
重量% MgO	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	14.1
重量% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.6
重量% SiO <sub>2</sub>	50.6	50.8	50.8	50.8	50.6	50.6	50.3
熱膨張係数**	6.1	7.4	5.1	7.0	6.2	7.0	7.3
横 I 比	0.84	0.84	0.87	0.85	0.81	0.89	—
容積% 気孔率	50.0	50.0	49.0	50.0	48.0	46.0	47.0
中心細孔サイズ (μm)	15.0	12.0	21.0	31.0	11.0	8.0	22.0
重量% コージライト	97.0	96.8	97.9	95.3	97.5	88.6	94.5
重量% スピネル	2.2	2.5	2.1	4.0	2.5	4.2	5.0
重量% ムライト	0.8	0.7	0.0	0.7	0.0	7.2	0.5

\* 1385℃で7時間焼成

— 不含有

\*\*  $10^{-7} \text{℃}^{-1}$  (25℃から800℃)

【0059】

【表3】

表 3  
選択した原材料の粒子プロフィール

17

原材料	% < 20 $\mu$	% < 10 $\mu$	% < 5 $\mu$	% < 2 $\mu$	MPS*	表面積**	形態指数
タルク 1	81.5	66.0	51.0	30.0	5.0	6.8	0.65
タルク 2	81.5	56.5	32.0	11.5	8.0	2.1	0.94
タルク 3	71.0	50.0	32.5	14.5	10.0	2.2	0.95
タルク 4	83.0	63.0	39.0	15.0	7.0	1.7	0.95
か焼タルク 2*	84.0	55.0	30.0	8.0	9.0	1.2	ブレイディー
カオリン 1	100.0	100.0	100.0	86.0	1.0	14.0	NA
カオリン 2	95.0	75.0	41.0	8.0	8.0	7.0	NA
アルミナ 1	98.0	90.0	59.0	5.0	4.5	1.0	NA
アルミナ 2	100.0	100.0	98.0	96.0	0.5	10.0	NA
アルミナ 3	100.0	98.0	84.0	33.0	3.0	2.5	NA
水酸化アルミニウム 1	100.0	100.0	85.0	23.5	3.0	3.7	NA

[表 4]

\* セジグラフ法による中心粒子サイズ ( $\mu$ m)\* m<sup>2</sup>/g 単位の N<sub>2</sub> BET

NA 未適応

# 1200°C でか焼

表 4  
選択した原材料の粒子プロフィール (続き)

原材料	それより微細な%			表面積*
	90%	50%	10%	
シリカ 1 **	50 $\mu$ m	20 $\mu$ m	3 $\mu$ m	0.5
シリカ 2 *	170 $\mu$ m	100 $\mu$ m	50 $\mu$ m	0.3
シリカ 3 **	107 $\mu$ m	46 $\mu$ m	8 $\mu$ m	0.6
シリカ 4 **	23 $\mu$ m	7 $\mu$ m	1 $\mu$ m	5.0
燃焼剤 1 **	232 $\mu$ m	101 $\mu$ m	50 $\mu$ m	1.3
燃焼剤 2 **	84 $\mu$ m	39 $\mu$ m	8 $\mu$ m	4.3

\*  $m^2/g$  単位の  $N_2$  B E T

\*\* マイクロトラッカーリーズ&ノースラップ

# フルイ法

シリカ 1, 2 および 4 はアルファ石英

シリカ 3 は熔融シリカ

表 5  
選択した原材料の化学種 (重量パーセント)

原材料	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	F	LOI*
タルク 1	31.3	61.0	1.22	0.13	1.10	*	0.03	0.15	5.40
タルク 2	30.4	61.6	1.72	0.14	0.12	0.05	0.08	0.01	5.31
タルク 3	31.8	63.3	0.04	0.29	0.04	*	0.03	0.12	4.84
タルク 4	30.3	62.8	3.00	0.07	0.12	0.30	0.02	0.15	4.94
か焼タルク 1	32.1	65.2	1.84	0.13	0.11	0.50	0.01	*	0.06
カオリン 1	*	45.1	0.34	0.02	38.5	*	0.15	*	14.2
カオリン 2	0.02	45.8	0.25	0.03	38.6	*	0.20	*	14.0
アルミナ 1	*	0.03	*	*	99.4	*	0.30	*	0.29
アルミナ 2	*	0.06	*	*	99.3	*	0.09	*	0.60
アルミナ 3	*	0.02	0.01	*	99.7	*	0.08	*	0.15
水酸化アルミニウム 1	*	*	*	*	65.0	*	0.24	*	34.7
シリカ 1	*	99.8	*	*	*	*	*	*	0.21
シリカ 2	*	99.8	*	*	*	*	*	*	0.21
シリカ 3	*	99.9	*	*	*	*	*	*	0.05
シリカ 4	*	99.5	*	*	*	*	*	*	0.52
燃焼剤 1	*	*	*	*	*	*	*	*	99.9
燃焼剤 2	*	*	*	*	*	*	*	*	99.9
燃焼剤 3	*	*	*	*	*	*	*	*	99.9

# LOI-1000℃での焼成損失

\* 未検出

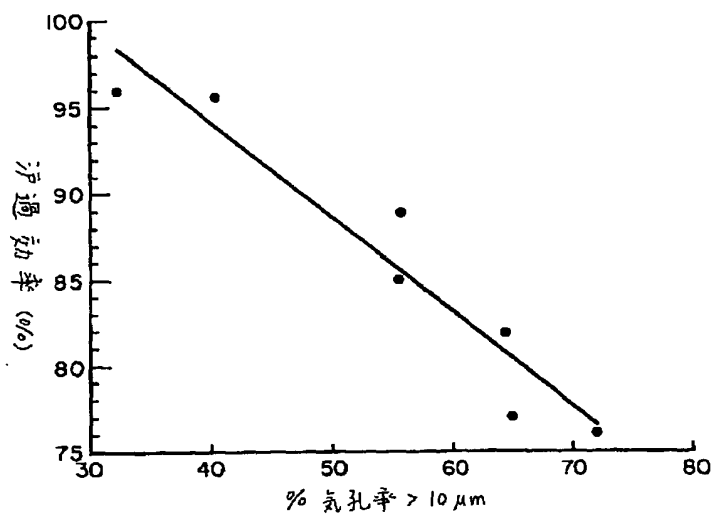
【図面の簡単な説明】

【図 1】ディーゼルエンジン微粒子フィルターとして用いられた本発明によるボディの10マイクロメートルより大きな気孔率%に対する濾過効率%をプロットしたグラフ

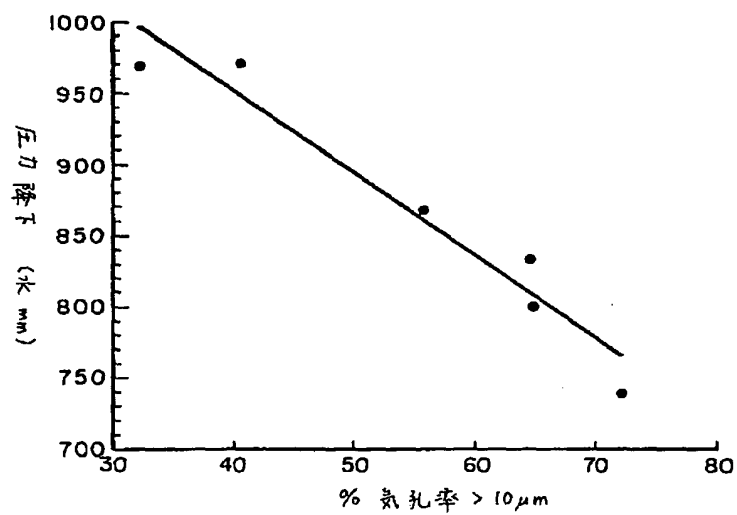
フ

【図 2】ディーゼルエンジン微粒子フィルターとして用いられた本発明によるボディの10マイクロメートルより大きな気孔率%に対する圧力降下をプロットしたグラフ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 マーティン ジェイ マータフ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14886  
 トゥルーマンスバーグ スウォンブ カ  
 レッジ ロード 129